

PCT/JP03/03397

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-082710

[ST.10/C]:

[JP2002-082710]

REC'D 13 JUN 2003

W P O P O T

出 願 人

Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

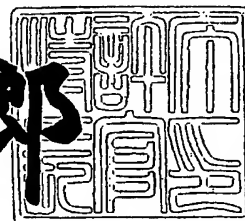
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038795

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4735

【提出日】 平成14年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D03D 15/00
D03D 15/12
D02G 3/04

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17三青荘

 【氏名】 足立 優之

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県高砂市西畑1-16-3

 【氏名】 松本 隆治

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市長田区林山町1-67-507

 【氏名】 田村 正信

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性を有する交織織物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリロニトリル 30～70 重量%、ハロゲン含有ビニル系単量体 30～70 重量%およびこれらと共重合可能なビニル系単量体 0～10 重量%よりなるアクリル系共重合体 100 重量部に、アンチモン化合物 25～50 重量部を含有させた含ハロゲン難燃繊維を主成分としてなる繊維系 (A) 30～70 重量%と、セルロース系繊維 (b-1) と 200℃～400℃で熔融する繊維 (b-2) とからなる複合系 (B) 70～30 重量%とを交織してなる難燃性交織織物。

【請求項 2】 セルロース系繊維 (b-1) が、木綿、麻、レーヨン、ポリノジック、キュプラ、アセテートおよびトリアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなる請求項 1 記載の難燃性交織織物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性交織織物に関する。さらに詳しくはアンチモン化合物を含有させた含ハロゲン繊維と、セルロース繊維と 200℃～400℃で熔融する繊維との複合系からなる、高度な難燃性を有する交織織物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、衣食住の安全性確保への要求が強まり、難燃素材の必要性が高まってきている。そのような状況のなか、汎用的な易燃性繊維と高度な難燃性を有する難燃性繊維を複合させて、易燃性繊維の特性を維持したまま、これに難燃性を付与する方法が多く提案されている。このような複合体としては、たとえば特許第 2593985 号公報や特許第 2593986 号公報に、含ハロゲン難燃繊維と天然繊維とを複合させる場合に、含ハロゲン難燃繊維に含有させる難燃剤として、アンチモン化合物を含有させる方法が提案されている。

【0003】

最近では、汎用的なセルロース系繊維を経糸に、アンチモン化合物を添加した含ハロゲン難燃繊維を緯糸に用いた交織織物が自然な風合い、吸湿性、耐熱性などのセルロース系繊維の特徴が活かせることから、カーテンや椅子張りなどのインテリア製品によく使用されている。なかでも、セルロース系繊維を経糸、アンチモン化合物を添加した含ハロゲン難燃繊維を緯糸に使用したジャカード、ドビー、朱子などの交織織物は、織物のオモテ側にセルロース系繊維が多く出て特徴的なものである。

【0004】

しかしこれら交織織物の場合、織物中にセルロース系繊維と含ハロゲン難燃繊維が偏って存在するため、非常に高度な難燃性を必要とするフランスのNF P 92-503 燃焼試験における最高の難燃性クラスM1に合格するのは、きわめて困難である。

【0005】

唯一、WO01/32968号公開に、さらにこれらの技術を応用し、セルロース系繊維を経糸に、含ハロゲン繊維にアンチモン化合物と錫酸亜鉛化合物を併用添加した含ハロゲン繊維を緯糸に使用した交織織物が、NF P 92-503 燃焼試験のM1クラスになる非常に難燃性の高い交織織物として提案されている。

【0006】

しかし、アンチモン化合物単独を含ハロゲン繊維に添加するのと比較して、錫酸亜鉛化合物のコストがアンチモン化合物よりも高いため、従来のファイバーよりもコスト高になり、交織織物のコストも高くなる問題があった。

【0007】

したがって、錫酸亜鉛化合物などを併用しなくても、アンチモン化合物のみを添加した含ハロゲン繊維とセルロース系繊維などの汎用繊維とからなる交織織物の場合にも高難燃性を示し、フランスのNF P 92-503 燃焼試験のM1クラスに分類される交織織物の開発が待ち望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、含ハロゲン難燃繊維とセルロース系繊維とからなる交織織物の場合にも高度な難燃性を有し、フランスのNF P 92-503 燃焼試験のクラスM1に分類される織物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、含ハロゲン難燃繊維としてのモダクリル難燃繊維とセルロース系繊維とからなる交織織物について検討を重ねた。その結果、アンチモン化合物を含有させたモダクリル繊維と、セルロース系繊維と溶融繊維の複合糸を所定量交織織物に使用する場合、ジャカード、ドビーや朱子組織などの交織織物においても高い難燃性を発現させ得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明はアクリロニトリル30～70重量%（以下、%という）、ハロゲン含有ビニル系単量体30～70%およびこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10%よりなるアクリル系共重合体100重量部（以下、部という）に、アンチモン化合物25～50部を含有させた組成物からなる含ハロゲン難燃繊維を主成分としてなる繊維系（A）と、セルロース系繊維（b-1）と200℃～400℃で溶融する繊維（b-2）からなる複合糸（B）とを交織してなる難燃性交織織物（請求項1）、セルロース系繊維（b-1）が、木綿、麻、レーヨン、ポリノジック、キュプラ、アセテートおよびトリアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも1種である上記難燃性交織織物（請求項2）に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、アクリロニトリル30～70%、ハロゲン含有ビニル系単量体30～70%およびこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10%を含む単量体混合物を重合させたアクリル系共重合体100部に、アンチモン化合物25～50部含有を含有させた組成物からなる含ハロゲン難燃繊維を主成分とする繊維系（A）と、セルロース系繊維（b-1）と200℃～400℃で溶融する繊維（b-2）からなる複合糸（B）30～70%とを交織してなる難燃性交織に関し、前記難燃性交織織物において、好ましくは、セルロース系繊維（b-1）が木綿

、麻、レーヨン、ポリノジック、キュプラ、アセテートおよびトリアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも1種の繊維である。

【0012】

本発明に於いて、含ハロゲン難燃繊維を主成分とする繊維系(A)（以下、繊維系(A)ともいう）は、本発明の交織織物に難燃性を付与するために用いられる繊維である。該繊維系(A)の主成分である含ハロゲン難燃繊維は、アクリロニトリル30～70%、ハロゲン含有ビニル系単量体30～70%、ならびにこれらアクリロニトリルおよびハロゲン含有ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体（以下、共重合可能なビニル系単量体という）0～10%を含む単量体混合物を重合させたアクリル系共重合体に、アンチモン化合物を含有させた組成物からなる。

【0013】

前記アクリル系共重合体を得る際に用いられる単量体混合物中、アクリロニトリルの割合は、30%以上、好ましくは40%以上（下限値）、また70%以下、好ましくは60%以下である（上限値）。さらに該単量体混合物中、共重合可能なビニル系単量体の割合は、好ましくは1%以上であり（下限値）、また10%以下、好ましくは5%以下である（上限値）。勿論のこと、アクリロニトリル、ハロゲン含有ビニル系単量体および共重合可能なビニル系単量体が合計100%となるように調整される。

【0014】

単量体混合物中、アクリロニトリルの割合が前記下限値未満またはハロゲン含有ビニル系単量体の割合が前記上限値をこえる場合、耐熱性が充分でなく、アクリロニトリル単位の割合が前記上限値をこえるまたはハロゲン含有ビニル系単量体の割合が前記下限値未満の場合、難燃性が充分でなくなる。また、単量体混合物中、共重合可能なビニル系単量体の割合が前記上限値をこえる場合、含ハロゲン難燃繊維の特徴である難燃性と風合いが充分生かせなくなる。

【0015】

前記ハロゲン含有ビニル系単量体としては、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子または臭素原子を含有するビニル系単量体であれば、いずれも用いることがで

きる。前記ハロゲン含有ビニル系単量体の具体例としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニルなどがあげられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0016】

前記共重合可能なビニル系単量体としては、たとえばアクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル、アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸塩（ビニルスルホン酸ナトリウムなど）、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸塩（スチレンスルホン酸ナトリウムなど）などがあげられる。これらは1種で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0017】

前記アクリロニトリル、ハロゲン含有単量体およびこれらと共重合可能な単量体を含む単量体混合物を重合させてアクリル系共重合体を得る方法としては、通常のビニル重合法、たとえばスラリー重合法、乳化重合法、溶液重合法などのいずれの方法を採用してよく、とくに限定されるものではない。

【0018】

前記アンチモン化合物の好ましい具体例としては、たとえば三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸、オキシ塩化アンチモンなどの無機アンチモン化合物があげられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0019】

前記アンチモン化合物の含有量は、前記アクリル系共重合体100部に対して25部以上、好ましくは30部以上であり（下限値）、また50部以下、好ましくは45部以下である（上限値）。アンチモン化合物の含有量が前記下限値未満である場合、難燃性交織織物の難燃性を充分確保することができない。また、逆にアンチモン化合物が前記上限値をこえる場合、含ハロゲン難燃繊維の強度、伸度などの物性が低下したり、製造時のノズル詰まりなどの問題が生じる。

【0020】

前記アクリル系共重合体に難燃剤を含有させて組成物（含ハロゲン難燃繊維）を得る方法としては、該アクリル系共重合体を溶解し得る溶媒に共重合体を溶解させ、得られた溶液に難燃剤を混合分散して繊維を製造する方法のほか、難燃剤を含んだバインダー水溶液に前記アクリル系共重合体から得た繊維を浸漬させ、絞り、乾燥、熱処理を行なうなど、後加工により難燃剤を含有させる方法などがあげられる。含ハロゲン難燃繊維を得る方法はこれらに限定されるものではなく、その他の公知の方法を用いることもできる。

【0021】

繊維系（A）は、上記含ハロゲン難燃繊維のみから得られるものであるのが好ましいが、含ハロゲン難燃繊維を主成分とし、他の繊維を含むものであってもかまわない。ここでいう「主成分」とは、すくなくとも80%以上の含量を有していることをいう。

【0022】

本発明に用いられるセルロース系繊維（b-1）と200℃～400℃で溶融する繊維（b-1）とからなる複合系（B）とは、セルロース系繊維（b-1）が95～75部、さらには90～80部、溶融繊維（b-2）が5～25部、さらには10～20部の割合で合計100部となるように複合するのが好ましい。セルロース系繊維（b-1）が75部より少ない場合は、難燃性が低下し、セルロース系繊維（b-1）が95部より多い場合も、複合系（B）の耐熱性低下に伴う難燃性の低下を引き起こす。

【0023】

セルロース系繊維（b-1）、（b-2）の複合方法については、特に制限はなく、混綿、撚糸などの含まれ方があげられる。

【0024】

セルロース系繊維（b-1）としては、とくに限定がないが、木綿、麻、レーヨン、ポリノジック、キュブラ、アセテートおよびトリアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも1種の繊維が、自然な風合いを十分に付与することができる点から好ましい。これらのなかでも、耐洗濯性、染色性、低コストなどの数々の長所を有する点から、木綿がことに好ましい。

【0025】

熔融繊維（b-2）としては、200℃～400℃で熔融する性質を有しているものであればとくに限定はないが、6-ナイロンおよび6, 6-ナイロンなどのポリアミド繊維や、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維などが挙げられる。織物の耐熱性を付与し、織物の耐磨耗性の点からは特にポリアミド繊維が好ましい。

【0026】

本発明の難燃性交織織物は、繊維系（A）と、複合系（B）とを、それぞれ、どちらかを経系、もう片方を緯系に用いて交織してなるものである。なお難燃性交織織物中の複合系（B）の割合は、30重量%以上、好ましくは40重量%以上であり（下限値）、また70重量%以下、好ましくは60重量%以下である（上限値）。一方、難燃性交織織物中の繊維系（A）の割合は、30重量%以上、好ましくは40重量%以上であり（下限値）、また70重量%以下、好ましくは60重量%以下である（上限値）。

【0027】

勿論のこと、複合系（B）と繊維系（A）とが合計100重量%となるように調整される。

【0028】

難燃性交織織物中、複合系（B）の割合が前記下限値未満である場合には、充分な難燃性を得ることができず、逆に前記上限値を越える場合には、繊維系（A）の難燃性繊維の特徴を充分に発現させることができない。

【0029】

本発明の難燃繊維交織織物がNF P 92-503燃焼試験においてM1クラスの高難燃性を示す理由は定かではないが、たとえば以下の理由が考えられる。

（1）セルロース系繊維（b-1）に熔融繊維（b-2）を複合させることにより、織物の燃焼試験時に、含ハロゲン繊維の周りに熔融繊維（b-2）が覆い、織物の耐熱性が上がり、難燃性がアップする。

（2）特に熱分解温度の高い熔融繊維（b-2）（6-ナイロン、6-6ナイロ

ンなどのポリアミド繊維)を、セルロース系繊維(b-1)に混合することで、ヒータ接炎時の、発熱量が抑制される。

【0030】

【実施例】

(難燃性試験)

交織織物の難燃性は、フランスのNF P 92-503に基づいて評価した。フランスのNF P 92-503 燃焼試験方法を簡単に説明すると、試験織物を水平方向に対して30°に傾け、500Wの電熱ヒータを織物に近づけ、ヒータ加熱開始20秒後、45秒後、75秒後、105秒後、135秒後、165秒後の各々のタイミングでバーナーを5秒間接炎する。そのときの残炎秒数と炭化長で難燃性を判定する。電熱ヒータで加熱しながら、バーナー接炎を行なう非常に厳しい燃焼試験である。

【0031】

交織織物の燃焼は、経オモテ、経ウラ、緯オモテ、緯ウラの4方向について実施し、判定は、下記NF P 92-507基準に基づいて行なった。

【0032】

M1: 4方向全ての残炎秒数が5秒以下の場合

M2: 4方向の試験で残炎秒数が1枚でも5秒をこえ、かつ平均炭化長が35cm以下の場合

M3: 4方向の試験で残炎秒数が1枚でも5秒をこえ、かつ平均炭化長が60cm以下の場合

製造例1 (含ハロゲン難燃繊維の製造)

アクリロニトリル52重量部、塩化ビニリデン46.8重量部、スチレンスルホン酸ナトリウム1.2重量部を共重合させて得られた共重合体を、アセトンに溶解させて30重量%溶液とした。この共重合体100重量部に対して、三酸化アンチモン50部を加えて紡糸原液を調製した。得られた紡糸原液を孔径0.07mm、孔数33000個のノズルを用いて、25℃の38重量%のアセトン水溶液中に押し出し、水洗後、120℃で8分間乾燥させた。こののち、150℃で3倍に延伸し、175℃で30秒間熱処理を行ない、繊維度3dtexの含ハロ

ゲン難燃繊維を得た。得られた含ハロゲン難燃繊維に紡績用仕上げ油剤（竹本油脂（株）製）を給油し、クリンプを付け、長さ38mmにカットした。ついで、メートル番手10番手の紡績糸を製造した。

【0033】

比較製造例1（含ハロゲン難燃繊維の製造）

含ハロゲン共重合体100重量部に対して、三酸化アンチモン20部を加えて紡糸原液を調製する以外は、製造例1と同様にして含ハロゲン難燃繊維を製造し、メートル番手10番手の紡績糸を得た。

【0034】

実施例1および比較例1，2（交織織物の製造）

木綿80部と6-6，ナイロン20部を混緯し、計100部になるようにしたメートル番手26番手の紡績糸を130本/2.54cm（1インチ）経糸として用い、緯糸として前記の製造例1、比較製造例2で製造した含ハロゲン繊維からなる紡績糸を45本/2.54cm（1インチ）打ち込み、5枚朱子組織の交織織物を製造した。（実施例1、比較例1）

また木綿100部のメートル番手26番手の紡績糸を130本/2.54cm（1インチ）経糸として用い、緯糸として前記の製造例1で製造した含ハロゲン繊維からなる紡績糸を45本/2.54cm（1インチ）打ち込み、5枚朱子組織の交織織物を製造した。（比較例2）

得られた交織織物の難燃性を評価した。結果を表1に示す。

【0035】

【表 1】

実施例 番号	含ハロ ゲン 繊 維系 (A)	複合系 (B)		交織織物の 含ハロゲン繊 維系 (A) / 複合系 (B) 混用率	難 燃 性
	Sb 重量部	セルロース系繊維 (b-1) / 溶融繊維 (b-2)	混用率 (b-1) / (b-2)		
実施例 1	50	木綿 / 6、6-ナイロン	80 / 20	45 / 55	M1
比較例 1	20	木綿 / 6、6-ナイロン	80 / 20	45 / 55	M2
比較例 2	50	木綿 / -	100 / 0	45 / 55	M2

表 1 から明らかなように、難燃剤として三酸化アンチモンを所定量含有する含ハロゲン繊維からなる紡績糸と、セルロース系繊維と 200℃～400℃で溶融する複合糸からなる交織織物の燃焼試験結果は M1 で高い難燃性を示していることがわかる。

【0036】

含ハロゲン繊維中の三酸化アンチモン量が低い比較例 1 の場合は、実施例より難燃性が劣り M2 クラスである。

【0037】

以上のように、三酸化アンチモンを含有する含ハロゲン難燃繊維からなる糸とセルロース系繊維と 200℃～400℃で溶融する複合糸からなる交織織物においては、M1 クラスに分類される高難燃性の織物を得ることができることがわかる。

【0038】

【発明の効果】

本発明の難燃性交織織物は、フランスの NF P 92-503 燃焼試験のクラス M1 に合格する高度な難燃性を有する交織織物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アンチモン化合物を添加した含ハロゲン難燃繊維とセルロース系繊維とからなる交織織物の場合にも高度な難燃性を有し、フランスのNF P 92-503 燃焼試験のクラスM1に分類される織物を提供すること。

【解決手段】 アクリロニトリル30～70重量%、ハロゲン含有ビニル系単量体30～70重量%およびこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10重量%よりなるアクリル系共重合体100重量部に、アンチモン化合物25～50重量部を含有させた含ハロゲン難燃繊維を主成分としてなる繊維系(A)30～70重量%と、セルロース系繊維(b-1)と200℃～400℃で溶融する繊維(b-2)とからなる複合系(B)70～30重量%とを交織してなる難燃性交織織物

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社